

Requested Patent: WO9402120A1

Title:

COSMETIC COMPOSITION IN THE FORM OF A WATER/OIL/WATER TRIPLE EMULSION WITH GELLED EXTERNAL PHASE ;

Abstracted Patent: US5798108 ;

Publication Date: 1998-08-25 ;

Inventor(s): SEBILLOTTE LAURENCE (FR); NADAUD JEAN FRANCOIS (FR) ;

Applicant(s): OREAL (FR) ;

Application Number: US19950373209 19950310 ;

Priority Number(s): FR19920008870 19920717; WO1993FR00714 19930713 ;

IPC Classification: A61K7/00 ;

Equivalents:

AU4573293, AU670448, CA2140454, DE69304705D, DE69304705T, EP0650352 (WO9402120), B1, ES2091625T, FR2693733, JP7509177T ;

ABSTRACT:

PCT No. PCT/FR93/00714 Sec. 371 Date Mar. 10, 1995 Sec. 102(e) Date Mar. 10, 1995 PCT Filed Jul. 13, 1993 PCT Pub. No. WO94/02120 PCT Pub. Date Feb. 3, 1994 The invention discloses a gelled water/oil/water triple emulsion comprising: (A) a fatty phase comprising at least one wax having a melting point of at least 60 DEG C. and forming the primary W/O emulsion with an aqueous phase; (B) a dilution oil; (C) a gelled continuous external aqueous phase comprising at least a gelling agent having a fatty chain of the monoethylene carboxylic acid or acid anhydride copolymer type with 3 to 6 carbon atoms or a fatty chain acrylic ester. In the triple emulsion, the amount of fatty phase from the W/O emulsion is from 1 to 30% and the amount of wax having a melting point of at least 60 DEG C. is from 0.2 to 10%, based on the total weight of the triple emulsion. Said triple emulsion can be used as a carrier in cosmetic or dermatologically active compositions suitable for use on the skin or hair.



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> : A61K 9/113, 7/00		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/02120 (43) Date de publication internationale: 3 février 1994 (03.02.94)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/00714 (22) Date de dépôt international: 13 juillet 1993 (13.07.93) (30) Données relatives à la priorité: 92/08870                      17 juillet 1992 (17.07.92)                      FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : NADAUD, Jean-François [FR/FR]; 76, bld. Arago, F-75013 Paris (FR). SEBILLOTTE, Laurence [FR/FR]; 178, rue de Tolbiac, F-75013 Paris (FR). (74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA-JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: AU, CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(54) Title: COSMETIC COMPOSITION IN THE FORM OF A WATER/OIL/WATER TRIPLE EMULSION WITH GELLED EXTERNAL PHASE (54) Titre: COMPOSITION COSMETIQUE SOUS FORME D'EMULSION TRIPLE EAU/HUILE/EAU A PHASE EXTERNE GELIFIEE (57) Abstract <p>The invention discloses a gelled water/oil/water triple emulsion comprising: (A) a fatty phase comprising at least one wax having a melting point of at least 60 °C and forming the primary W/O emulsion with an aqueous phase; (B) a dilution oil; (C) a gelled continuous external aqueous phase comprising at least a gelling agent having a fatty chain of the monoethylene carboxylic acid or acid anhydride copolymer type with 3 to 6 carbon atoms or a fatty chain acrylic ester. In the triple emulsion, the amount of fatty phase from the W/O emulsion is from 1 to 30 % and the amount of wax having a melting point of at least 60 °C is from 0.2 to 10 %, based on the total weight of the triple emulsion. Said triple emulsion can be used as a carrier in cosmetic or dermatologically active compositions suitable for use on the skin or hair.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne une émulsion triple eau/huile/eau gélifiée comportant: (A) une phase grasse comprenant au moins une cire de point de fusion égal ou supérieur à 60 °C, constituant avec une phase aqueuse, l'émulsion primaire E/H; (B) une huile de dilution; (C) une phase aqueuse externe continue gélifiée, comprenant au moins un gélifiant à chaîne grasse du type copolymère acide ou anhydride d'acide carboxylique monoéthylénique en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>/ester acrylique à chaîne grasse; émulsion triple dans laquelle la quantité de phase grasse provenant de l'émulsion E/H est comprise entre 1 et 30 % et la quantité de cire(s) de point de fusion égal ou supérieur à 60 °C, est comprise entre 0,2 et 10 %, sur la base du poids total de l'émulsion triple. L'émulsion triple selon l'invention peut servir de support à des compositions cosmétiques ou dermatologiquement actives pouvant être utilisées sur la peau ou les cheveux.</p>			

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NE	Niger
BE	Belgique	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NO	Norvège
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IE	Irlande	PL	Pologne
BR	Brésil	IT	Italie	PT	Portugal
BY	Bélarus	JP	Japon	RO	Roumanie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SE	Suède
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	République slovaque
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LV	Lettonie	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	MC	Monaco	TC	Togo
CZ	République tchèque	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DE	Allemagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
ES	Espagne			VN	Viet Nam
FI	Finlande				

COMPOSITION COSMETIQUE SOUS FORME D'EMULSION TRIPLE  
EAU/HUILE/EAU A PHASE EXTERNE GELIFIEE

5 La présente invention concerne une composition cosmétique ou dermatologique se présentant sous forme d'une émulsion triple eau/huile/eau gélifiée, son procédé de préparation et ses applications dans les domaines cosmétique et dermatologique.

10 Depuis de nombreuses années, on utilise, notamment dans le domaine de la cosmétique, des émulsions dans les produits de traitement cosmétique de la peau. Ces émulsions sont généralement des émulsions huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H).

15 Des émulsions triples du type E/H/E ou encore H/E/H sont également utilisées en cosmétique ou en dermatologie. De telles émulsions présentent toutefois de nombreux problèmes lors de leur fabrication ou encore des problèmes de stabilité dans le temps, et notamment lorsqu'on introduit dans ces émulsions des substances actives qui peuvent avoir tendance à déstabiliser les émulsions préparées.

20 La demande de brevet EP-A-0345075 (UNILEVER) décrit des émulsions triples E/H/E dans lesquelles la phase externe continue est gélifiée et qui contiennent un agent de pression osmotique dans la phase aqueuse interne, cet agent attirant l'eau de la phase externe à travers la phase huileuse. Le procédé de préparation de ces émulsions gélifiées consiste à disperser une émulsion eau-dans-huile, dont la  
25 phase aqueuse contient un agent de pression osmotique, dans une solution d'un agent gélifiant, du type polysaccharide, gélatine, ou autre protéine. Ces émulsions présentent toutefois des inconvénients. La différence de pression osmotique entre la phase aqueuse interne et la phase aqueuse externe provoque une fuite d'eau de la phase aqueuse externe vers la phase aqueuse interne, donc un gonflement des  
30 globules aqueux internes, et une concentration élevée en gélifiant dans la phase aqueuse externe aboutissant à un produit trop gélatineux.

35 La demande de brevet EP-A-0281394 (RICHARDSON VICKS) se rapporte à une émulsion H/E/silicone. Il s'agit d'une émulsion très particulière, obtenue par introduction d'une émulsion H/E classique

dans une phase huileuse siliconée qui constitue la phase huileuse externe. Cette émulsion contient différents agents tensio-actifs jouant le rôle d'émulsifiants dans l'émulsion H/E.

Or, il est connu que l'utilisation d'une quantité importante  
5 d'agents tensio-actifs dans une émulsion à usage cosmétique peut provoquer des réactions cutanées du type allergie ou irritation.

Il faut donc chercher à minimiser les quantités d'agents tensio-actifs tout en ne déstabilisant pas l'émulsion.

La demanderesse a réussi à surmonter les difficultés, tant au plan  
10 technique qu'au plan cosmétique, liées aux émulsions triples de l'état de la technique et à obtenir une émulsion triple possédant une texture originale, des propriétés cosmétiques intéressantes ainsi qu'une bonne stabilité, sans comporter de tensio-actif dans la phase externe.

L'émulsion triple, selon l'invention, est une émulsion  
15 eau/huile/eau gélifiée (E/H/E), dans laquelle l'émulsion primaire eau/huile est distribuée de façon homogène avec des globules de taille comprise entre 0,5 et 50  $\mu\text{m}$ , ce qui lui confère un aspect lisse et brillant. L'émulsion triple selon l'invention est en outre gélifiée, onctueuse, fraîche, douce, non grasse et stable.

20 L'invention a donc pour objet une émulsion triple présentant les caractéristiques définies ci-après.

Un autre objet de l'invention est constitué par le procédé de préparation d'une telle émulsion.

L'invention a également pour objet l'utilisation cosmétique ou  
25 dermatologique d'une telle émulsion.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

L'émulsion triple eau/huile/eau gélifiée conforme à l'invention, est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle comporte :

30 (A) une phase grasse comprenant au moins une cire de point de fusion égal ou supérieur à 60°C, constituant avec une phase aqueuse l'émulsion primaire E/H;

(B) une huile de dilution;

35 (C) une phase aqueuse externe continue gélifiée comprenant au moins un gélifiant à chaîne grasse du type copolymère acide ou

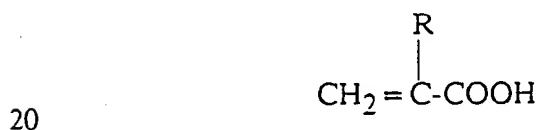
anhydride d'acide carboxylique monoéthylénique en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>/ester acrylique à chaîne grasse;

émulsion triple dans laquelle la quantité de phase grasse provenant de l'émulsion E/H est comprise entre 1 et 30% et la quantité  
5 de cire(s) de point de fusion égal ou supérieur à 60°C est comprise entre 0,2 et 10%, sur la base du poids total de l'émulsion triple.

La phase aqueuse externe continuée gélifiée de l'émulsion triple E/H/E selon l'invention comprend de l'eau et un gélifiant à chaîne grasse du type copolymère d'un acide carboxylique monoéthylénique  
10 comportant 3 à 6 atomes de carbone (ou son anhydride) et d'un ester acrylique à chaîne longue.

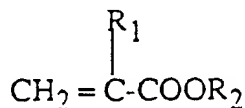
Ce type de copolymère acrylique hydrosoluble, éventuellement réticulé, qui sera appelé par la suite "gélifiant à chaîne grasse", est décrit dans EP-A-0268164. Dans ce copolymère, la proportion d'acide  
15 monomère est, de préférence, de 90 à 98% en poids et la proportion d'ester monomère est, de préférence, de 10 à 2% en poids.

L'acide monomère a pour formule :



formule dans laquelle R représente H, un halogène, OH, un radical lactone ou lactame, un groupe -C≡N, ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>. Les monomères acides préférés sont l'acide acrylique et l'anhydride maléique.

25 L'ester monomère a pour formule :



formule dans laquelle :

30 R<sub>1</sub> est H, méthyle ou éthyle, et

R<sub>2</sub> est un radical alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, ou oxyalkylène en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>.

Les radicaux alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> sont préférés. Parmi les esters monomères que l'on préfère, on peut citer : les acrylates et méthacrylates de décyle, lauryle, stéaryle, béhényle et mélissyle.

35 Les copolymères utilisés selon l'invention sont, au moins pour

certaines d'entre eux, distribués dans le commerce; ils sont, par exemple, commercialisés sous les dénominations PEMULEN et CARBOPOL 1342 par la Société GOODRICH.

5 La phase aqueuse externe continue gélifiée peut en outre comprendre d'autres constituants, tels que d'autres gélifiants du type polymères carboxyvinyles, comme ceux vendus sous les dénominations CARBOPOL 980 ou 942 ou 950, etc., par la Société GOODRICH, ou celui vendu sous la dénomination SYNTHALEN K par la Société SIGMA, polyméthacrylates de glycéryle vendus par la Société GUARDIAN sous la dénomination LUBRAJEL, carraghénanes  
10 tels que le produit vendu par la Société SANOFI sous la dénomination SATINGEL K80 (D. Galactopyranose sulfate), gommes de xanthane telles que le produit xanthane/polysaccharides comprenant des unités de glucose/mannose/acide glucuronique (40/30/30), vendu par la Société KELCO sous la dénomination KETROL.  
15

La phase aqueuse externe peut contenir également des glycols et des neutralisants tels que la triéthanolamine ou l'hydroxyde de sodium. Elle peut aussi contenir des agents conservateurs, des colorants, des parfums, des actifs, des filtres solaires, des hydratants tels que la glycérine et des agents d'onctuosité tels que le produit SEPIGEL 305  
20 vendu par la Société SEPPIC.

L'émulsion primaire eau-dans-huile (E/H) utilisée dans l'émulsion triple E/H/E selon l'invention, comprend un taux important, supérieur à 35 % en poids, de phase grasse contenant au moins une cire de point de fusion égal ou supérieur à 60°C et une phase aqueuse, ainsi qu'un ou plusieurs émulsionnants.  
25

Les émulsionnants contenus dans l'émulsion primaire E/H selon l'invention, peuvent être choisis parmi les tensio-actifs suivants :

- *Les tensio-actifs anioniques* tels que les sels d'acides gras (par exemple sels métalliques ou sels organiques tels que les sels d'amines); ces acides gras ont par exemple 12 à 18 atomes de carbone et peuvent comporter une double liaison comme dans le cas de l'acide oléique. On peut citer par exemple le NOREMULSOL G5 vendu par la Société VERLEY (distéarate d'aluminium/acide stéarique/sulfate de sodium/39/56/5), l'ALLUGEL 44 M vendu par la Société  
30  
35

BARLOCHER (stéarate d'aluminium).

Les autres tensio-actifs anioniques sont les sels alcalins ou sels de bases organiques des acides alkylsulfuriques et alkylsulfoniques ayant 12 à 18 atomes de carbone, des acides alkylarylsulfoniques dont la chaîne alkyle contient de 6 à 8 atomes de carbone, les éthers-sulfates, en particulier les produits de sulfatation des alcools gras et alkylphénols polyalcoxylés dans lesquels la chaîne aliphatique comporte de 6 à 20 atomes de carbone et la chaîne polyalcoxylée de 1 à 30 motifs oxyalkylènes dont oxyéthylène, oxypropylène ou oxybutylène.

10 - Les tensio-actifs non-ioniques sont principalement des tensio-actifs polyalcoxylés et/ou polyglycérolés. Ce sont notamment des dérivés polyoxyéthylénés, éventuellement polyoxypropylénés. Font partie de cette catégorie les acides gras ou les amides d'acides gras polyalcoxylés et/ou polyglycérolés. Ce sont des matières premières vendues par exemple sous la dénomination MYRJ par la Société ATLAS ou PROTEGIN vendues par la Société GOLDSCHMIDT. Lorsque le polyol est le sorbitol, on peut citer les produits vendus sous la dénomination TWEEN ou ARLACEL par la Société ICI. Les alcools gras ou les alkylphénols polyalcoxylés et/ou polyglycérolés sont vendus par la Société ATLAS sous la dénomination BRIJ.

Les autres tensio-actifs non-ioniques sont les alcanediols ou alcènediols -1,2 ou -1,3 polyalcoxylés, les alkyléthers d'alcanediols ou alcènediols -1,2 ou 1,3 polyalcoxylés et/ou polyglycérolés.

Les acides ou alcools gras, éventuellement insaturés, ont 12 à 24 atomes de carbone, la chaîne alkyle des alkylphénols a 6 à 16 atomes de carbone, les alcanediols ou alcènediols ont de 9 à 24 atomes de carbone, la chaîne alkyle des alkyléthers a de 4 à 20 atomes de carbone et le nombre de motifs oxyalkylène ou de motifs ( $\text{CH}_2\text{CHOH}$   $\text{CH}_2\text{O}$ ) peut aller de 2 à 40.

30 On peut y ajouter des *co-émulsionnants* pouvant être des lécithines hydrogénées, ou non, ou des *stabilisants* comme les sels minéraux tels que le sulfate de magnésium, le chlorure de sodium.

Les cires de température de fusion supérieure à 60°C sont par exemple des cires fossiles dont l'ozokérite, la cire de montan, des cires d'origine animale dont la cire d'abeille ou des cires d'origine végétale



dont la cire de candellila et la cire de carnauba.

On peut y ajouter *des cires de température de fusion inférieure à 60°C* telles que les cires minérales dont les cires microcristallines, la paraffine, la vaseline, les cires d'origine animale dont le spermaceti, la lanoline et ses dérivés (alcool de lanoline, lanoline hydrogénée, lanoline hydroxylée, lanoline acétylée, acides gras de lanoline, alcool de lanoline acétylée).

On peut également ajouter dans la phase grasse de l'émulsion primaire, *des huiles hydrogénées* concrètes à 25°C telles que l'huile de ricin hydrogénée, le suif hydrogéné, et les esters gras concrets à 25°C tels que le monomyristate de propylèneglycol, le myristate de myristyle.

*Les huiles* susceptibles d'être utilisées dans l'émulsion primaire sont les huiles minérales telles que l'huile de paraffine, l'huile de vaseline et les huiles minérales ayant un point d'ébullition entre 300 et 400°C; les huiles d'origine animale telles que le perhydrosqualène; les huiles végétales telles que l'huile d'amande douce, l'huile de calophyllum, l'huile de palme, l'huile de noyau d'abricot, l'huile d'avocat, l'huile de jojoba, l'huile d'olive, l'huile de ricin, les huiles de germes de céréales; les huiles synthétiques comme les esters d'acides gras tels que l'huile de purcellin, le myristate de butyle, le myristate d'isopropyle, le myristate de cétyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'hexadécyle, le stéarate d'isopropyle, le stéarate d'octyle, le stéarate d'isocétyle, l'oléate de décyle, le laurate d'hexyle, le dicaprylate de propylèneglycol; les esters dérivés d'acide lanolique tels que le lanolate d'isopropyle, le lanolate d'isocétyle; d'autres huiles telles que les acétylglycérides, les octanoates et décanoates d'alcool et de polyalcools tels que ceux de glycol et de glycérol, les ricinoléates d'alcools et de polyalcools tels que ceux de cétyle.

L'émulsion primaire peut contenir aussi *des alcools gras* tels que l'alcool oléique, l'alcool isostéarique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'octyldodécanol.

La phase grasse de l'émulsion primaire E/H peut en outre contenir des additifs lipophiles habituellement utilisés en cosmétique, par

exemple des substances actives et des filtres solaires.

La phase aqueuse de l'émulsion primaire E/H comprend de l'eau et peut contenir un hydratant tel que la glycérine, un polyol tel que le propylèneglycol, l'hexylèneglycol, le dipropylèneglycol, le 1,3-  
5 butylèneglycol. Elle peut aussi contenir les additifs habituels tels que conservateurs, parfums, colorants, ainsi que des actifs et filtres solaires.

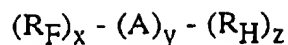
La demanderesse a constaté que l'ajout dans l'émulsion primaire E/H de composés comportant des chaînons organofluorés et des  
10 chaînons hydrocarbonés, permet de diminuer l'effet collant provoqué par le gélifiant à chaîne grasse contenu dans la phase aqueuse externe, et permet d'apporter plus de douceur et d'onctuosité au produit fini.

Ces composés comportant des chaînons organofluorés et des chaînons hydrocarbonés, ont une structure chimique comportant un  
15 squelette carboné où certains atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes de fluor, le squelette carboné pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes et un ou plusieurs groupements organiques fonctionnels.

Pour les composés comportant des chaînons organofluorés et des  
20 chaînons hydrocarbonés, on définit le taux de substitution des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor, sous la forme du rapport : nombre d'atomes de fluor/(nombre d'atomes de fluor + nombre d'atomes d'hydrogène) où seuls les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone du squelette sont pris en compte. Les composés comportant  
25 des chaînons organofluorés et des chaînons hydrocarbonés utilisés dans les émulsions selon l'invention, comportent au moins un groupement hydrocarboné dans la molécule.

Ces composés comportant des chaînons organofluorés utilisés selon l'invention, ont de préférence un taux de substitution compris  
30 entre 0,5 et 95%. De façon préférée, ce taux est supérieur à 10% et inférieur à 80%.

Les composés comportant des chaînons organofluorés et des chaînons hydrocarbonés utilisés selon la présente invention, ont la formule suivante :



dans laquelle :

x représente 1, 2 ou 3,

y représente 0 ou 1,

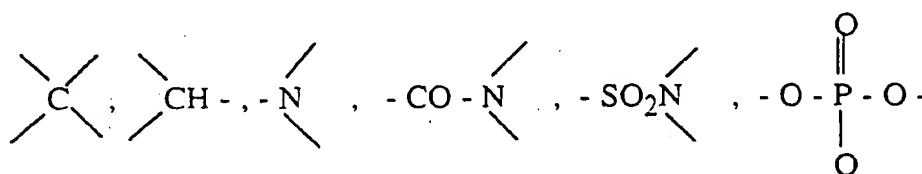
z représente 0, 1, 2 ou 3,

à la condition que y et z ne soient pas simultanément 0, et que lorsque z est 0, x est 2 ou 3.

$R_F$  représente un radical fluoré aliphatique ou aromatique, saturé ou insaturé, à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, cette chaîne pouvant être fonctionnalisée et/ou être interrompue par des atomes divalents tels que l'oxygène ou le soufre, ou trivalents tels que l'azote, et/ou substituée par des atomes d'hydrogène ou d'autres atomes d'halogène, à la condition que, pour deux atomes de carbone de la chaîne, ne soit pas présent plus d'un de ces substituants autres que le fluor.

$R_H$  représente un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique, saturé ou insaturé, à chaîne linéaire, ramifiée ou cyclique, cette chaîne pouvant être fonctionnalisée et/ou interrompue par un ou plusieurs atomes divalents tels que l'oxygène ou le soufre ou par un ou plusieurs atomes trivalents comme l'azote.

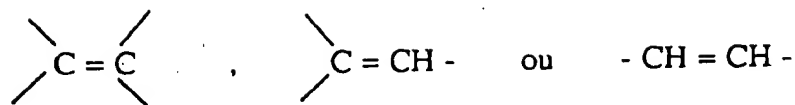
A représente un radical di-, tri- ou quadrivalent, tel que :



ainsi que les structures cycliques, aliphatiques ou aromatiques comprenant un tel radical, ou des insaturations éthyléniques.

Par l'expression "fonctionnalisé", on entend selon l'invention, une substitution du squelette intercalaire, terminale ou pendante, par au moins un groupement organique fonctionnel comme une fonction alcool, thiol, acide, carbonyle, sulfoxyde, ester, amide, amine, phosphate, éthylénique, acétylénique, et énamine ou sulfonamide.

Par insaturation éthylénique, on entend par exemple :

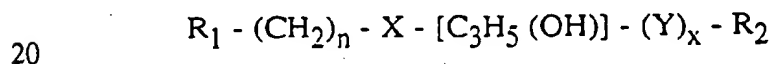


De préférence,  $R_H$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{22}$  ou un mélange de radicaux alkyle linéaires ou ramifiés en  $C_1-C_{22}$ , un radical aryle en  $C_6-C_{10}$  ou un radical aralkyle en  $C_7-C_{15}$ .

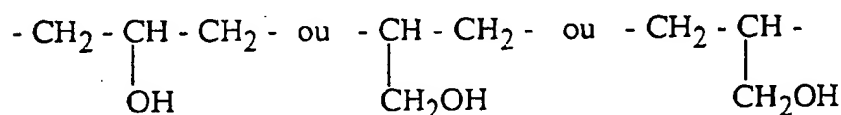
De préférence,  $R_F$  représente un radical perfluoroalkyle ayant de 4 à 22 atomes de carbone.

A titre illustratif, on peut citer les composés possédant des groupes perfluorocarbonés et des groupes hydrocarbonés, le nombre total d'atomes de carbone étant compris entre 10 et 30, le nombre d'atomes de carbone des groupes hydrocarbonés étant égal ou supérieur à deux fois le nombre d'atomes de carbone des groupes perfluorocarbonés tels qu'ils sont décrits dans le document JP 63-002916.

De même, à titre illustratif, on peut citer les composés organofluorés hydrocarbonés dont la structure générale est définie par la formule :



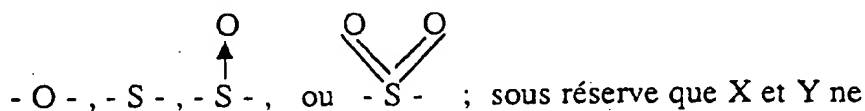
où  $C_3H_5(OH)$  représente :



$R_1$  représente un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié en  $C_4-C_{20}$  ou un mélange de radicaux perfluorés, linéaires ou ramifiés en  $C_4-C_{20}$ .

$R_2$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en  $C_1-C_{22}$  ou un mélange de radicaux alkyle, linéaires ou ramifiés en  $C_1-C_{22}$  ou un radical aryle en  $C_6-C_{10}$  ou aralkyle en  $C_7-C_{15}$ .

X et Y, identiques ou différents, représentent :



représentent pas simultanément  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{S} \end{array}$  - ou  $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$  - ,

n est compris entre 0 et 4, et

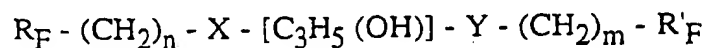
x représente 0 ou 1.

5

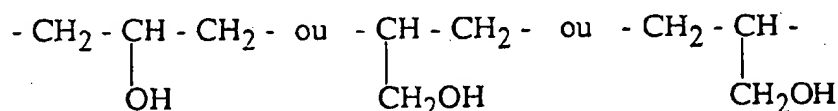
Ces composés utilisés selon l'invention sont décrits dans FR-A 2.684.668 et EP-A-166.696.

Par ailleurs, on peut également utiliser, selon l'invention, les composés de formule :

10



dans laquelle  $C_3H_5(OH)$  représente les structures :



15

$R_F$  et  $R'_F$ , identiques ou différents, représentent un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié en  $C_4-C_{20}$  ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés, linéaires ou ramifiés en  $C_4-C_{20}$ ;

m et n, identiques ou différents, représentent 0, 1, 2, 3 ou 4;

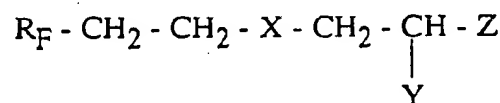
20

X et Y, identiques, sont - O - ou - S - .

Ces composés sont décrits dans DE-2.702.607, JP 89-193.236, JP 92-275.268 et US-3.893.984.

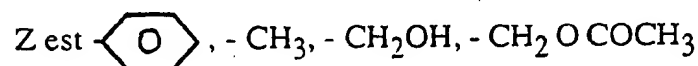
On peut aussi utiliser, selon l'invention, les composés décrits dans le document US-3.952.066, de formule :

25





où Y est OH, et

30

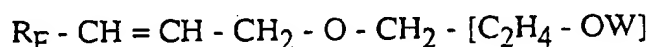


ou bien Y est - CH<sub>2</sub>OH et Z est - O-COCH<sub>3</sub>

X représente - O -, - S -,  - ou  -, et

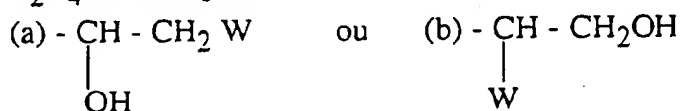
R<sub>F</sub> représente un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié, en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés, linéaires ou ramifiés, en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> ;


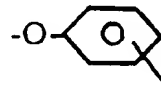
5 ou bien les composés décrits dans le document DE 2.052.579, de formule :



où

10 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OW désigne :



15 W désignant : -OR, -SR, -COOR, -O-, -O- R'

R désigne un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, linéaire ou ramifié,

20 R' désigne -CH<sub>3</sub> ou -OH, en position ortho ou para, et

R<sub>F</sub> représente un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié, en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés, linéaires ou ramifiés, en C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>.

25 On dilue l'émulsion primaire avec une huile citée ci-dessus avant de la disperser dans la phase aqueuse externe continue gélifiée, pour obtenir l'émulsion triple finale stable.

En procédant de la sorte, la taille des globules de l'émulsion triple est comprise entre 0,5 et 50 µm.

30 L'émulsion triple de la présente invention contient 0,02 à 0,7% en poids d'émulsifiant(s) E/H, 0,2 à 10% en poids de cire(s) de point de fusion égal ou supérieur à 60°C, 5 à 20% en poids d'huile(s), 0,5 à 20% en poids de cire(s) à point de fusion inférieur à 60°C, 0,1 à 3% en poids de gélifiant à chaîne grasse, des neutralisants (triéthanolamine, hydroxyde de sodium), ainsi que les coémulsifiants de l'émulsion

primaire indiqués ci-dessus, et éventuellement des substances actives cosmétologiques ou dermatologiques, ainsi que d'autres adjuvants habituellement utilisés en cosmétique tels que des agents conservateurs, des colorants, des parfums, des hydratants, des filtres solaires, le complément étant constitué par de l'eau.

L'invention a également pour objet le procédé de préparation d'une émulsion triple selon l'invention.

On prépare, dans un premier temps, l'émulsion primaire eau-dans-huile en ajoutant une phase aqueuse à la phase grasse pour l'obtention d'une émulsion E/H.

Dans un deuxième temps, on dilue l'émulsion primaire ainsi obtenue, avant sa dispersion dans la phase aqueuse gélifiée, avec une huile telle que citée ci-dessus qui peut être identique à ou différente de celle utilisée dans l'émulsion primaire.

Dans un troisième temps, on réalise l'émulsion triple par addition de l'émulsion primaire ainsi diluée avec une huile, à une seconde phase aqueuse gélifiée qui constitue la phase aqueuse externe de l'émulsion.

Comme déjà indiqué ci-dessus, les compositions sous forme d'émulsion triple conformes à l'invention, présentent des propriétés cosmétiques particulièrement remarquables, notamment au niveau du toucher et de l'aspect, ce qui permet de les utiliser comme bases pour appliquer les substances actives cosmétiques sur la peau.

L'introduction dans la phase aqueuse interne et/ou externe et/ou dans la phase huileuse de substances actives, permet de nombreuses utilisations d'une telle émulsion triple.

Ces émulsions peuvent notamment être utilisées dans des produits de soin du visage pour peaux sèches ou peaux grasses. Pour la réalisation de produits pour peaux sèches, on peut introduire dans l'une quelconque des deux phases aqueuses, des substances actives hydrosolubles hydratantes telles que par exemple la glycérine, le propylèneglycol, le sorbitol, la proline, l'acide pyrrolidone carboxylique et ses dérivés, l'urée, le collagène hydrolysé, le gel d'Aloe Vera, l'acide hyaluronique et ses dérivés, le hyaluronate de diméthylsilanol et l'allantoïne.

Des produits de traitement pour peaux grasses sont obtenus en introduisant dans l'une quelconque des deux phases aqueuses, des substances actives hydrosolubles telles que la provitamine B5 qui est utilisée comme adoucissant ou un antibactérien tel que le transthiolane diol 3,4-S-dioxyde.

Les émulsions selon l'invention peuvent également être utilisées comme produits démaquillants ou de nettoyage pour le visage sous forme de crèmes, de laits ou de masques par exemple, ou comme produits de maquillage par incorporation de charges ou de pigments.

Ces émulsions peuvent aussi être utilisées comme produits solaires par introduction de filtres.

Comme filtres solaires hydrosolubles pouvant être introduits dans la phase aqueuse interne et/ou externe, on peut utiliser par exemple l'acide 2-hydroxy 4-méthoxy benzophénone 5-sulfonique vendu sous la dénomination UVINUL MS 40 par la Société BASF. Comme filtres solaires liposolubles à introduire dans la phase huileuse, on peut utiliser par exemple le paraméthoxycinamate de 2-éthylhexyle vendu sous la dénomination PARSOL MCX par la Société GIVAUDAN ou la 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone vendue sous la dénomination UVINUL M 40 par la Société BASF.

Les émulsions selon l'invention peuvent également être utilisées dans la préparation de produits après-solaires contenant par exemple en tant qu'agents actifs apaisants, la vitamine F et les hydratants cités plus haut.

On peut aussi, en introduisant des substances actives amincissantes hydrosolubles ou liposolubles respectivement dans l'une des deux phases aqueuses ou dans la phase grasse, obtenir des produits amincissants.

Parmi les substances actives amincissantes hydrosolubles, on peut citer les dérivés de xanthine tels que la caféine, la théobromine, la théophylline, la L-carnitine, le chlorhydrate de diméthylaminoéthyl théophylline, les dérivés de silicium du type méthylsilanol théophyllinacétatealginat ou des dérivés végétaux tels que des extraits hydroglycoliques de lierre grimpant, d'algue brune, de pensée sauvage fraîche. Parmi les substances actives amincissantes liposolubles, on



peut citer le nicotinate de DL-alpha-tocophérol, l'extrait huileux de racine de ginseng (*Panax ginseng*), l'extrait huileux de lierre grimpant (*Hedera Helix*), l'extrait huileux de fleurs sèches d'arnica (*Arnica Montana* L), l'extrait huileux d'algue (*Fucus Vesiculosus*).

5           On peut également obtenir des produits de soin corporel en introduisant des hydratants cités précédemment et des huiles végétales ou minérales, ainsi que des produits capillaires utilisés par exemple pour lisser les cheveux en introduisant des filtres solaires pour protéger les cheveux du rayonnement UV.

10           Les émulsions triples de l'invention peuvent également être utilisées comme produits pour jambes lourdes contenant comme actifs hydrosolubles le ginkgo biloba, le mélilot ou le ruscus et des huiles classiques comme émollients.

15           Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES DE FORMULATIONEXEMPLE 1CREME DE SOIN DU VISAGE (E/H/E)

5

**PHASE A (E/H)**

	* HUILE DE VASELINE	2,7	g
	* VASELINE BLANCHE	2	g
	- LANOLINE (SOCIETE STELLA)	0,8	g
10	- CIRE D'ABEILLE PURE	1,05	g
	* NOREMULSOL G5 <sup>R</sup> (Tensio-actif anionique) (SOCIETE VERLEY)	0,1	g
	- CHOLESTEROL	0,08	g
	- LECITHINE	0,06	g
15	- LECITHINE HYDROGENEE	0,07	g
	- EAU	3,14	g

**PHASE B**

20	* PURCELLIN LIQUIDE HUILE 2/066210 <sup>R</sup> (SOCIETE DRAGOCO)	10	g
----	--	----	---

**PHASE C**

	* CARBOPOL 1342 <sup>R</sup> (SOCIETE GOODRICH)	0,6	g
	* TRIETHANOLAMINE	0,6	g
25	* GLYCERINE	3	g
	- CONSERVATEURS, PARFUMS,		
	- COLORANTS	qs	
	- EAU DISTILLEE	qsp	100 g

30 \* cf annexe décrivant les matières premières.

Pour préparer l'émulsion triple, on prépare la phase A, puis on y ajoute la phase B et on disperse le mélange obtenu dans la phase C.

Un panel de 34 femmes a jugé la crème agréable, confortable, de texture originale, peu grasse et douce.

EXEMPLE 2LAIT DE SOIN DU CORPS (E/H/E)

## PHASE A (E/H)

5	* HUILE DE VASELINE	1,61 g
	* VASELINE BLANCHE	1,2 g
	- OZOKERITE	0,63 g
	* NOREMULSOL G5 <sup>R</sup> (Tensio-actif anionique)	0,06 g
	- LECITHINE	0,04 g
10	- LECITHINE HYDROGENEE	0,04 g
	- EAU	3,21 g

## PHASE B

15	* HUILE DE VASELINE	10 g
----	---------------------	------

## PHASE C

	* PEMULEN TR2 <sup>R</sup> (SOCIETE GOODRICH)	0,5 g
	* GLYCERINE	5 g
	* TRIETHANOLAMINE	0,5 g
20	- CONSERVATEURS, PARFUMS,	
	- COLORANTS	qs
	- EAU DISTILLEE	qsp 100 g

25 Pour préparer l'émulsion triple, on prépare la phase A, on la dilue dans la phase B, puis on la disperse dans la phase C.

L'émulsion triple se présente sous forme d'un lait fluide, brillant, onctueux et frais.

EXEMPLE 3CREME DE SOIN DU CORPS AMINCISSANTE (E/H/E)

## PHASE A (E/H)

5	* HUILE DE VASELINE	1,7	g
	- OZOKERITE	1,2	g
	- CIRE DE CARNAUBA	1	g
	* VASELINE BLANCHE	2,5	g
	* NOREMULSOL G5 <sup>R</sup> (Tensio-actif anionique)	0,12	g
10	- LECITHINE	0,18	g
	- EAU	3,3	g

## PHASE B

15	- HUILE D'AMANDE DOUCE	10	g
----	------------------------	----	---

## PHASE C

	* PEMULEN TR1 <sup>R</sup> (SOCIETE GOODRICH)	0,6	g
	* CAFEINE	0,5	g
	* TRIETHANOLAMINE	0,6	g
20	- CONSERVATEURS, COLORANTS	qs	
	- PARFUMS, ANTIOXYDANTS	qs	
	- EAU DISTILLEE	qsp	100 g

25 Pour préparer l'émulsion triple, on prépare la phase A, on la dilue dans la phase B, puis on disperse la préparation obtenue dans la phase C.

On obtient une crème fraîche qui s'étale et pénètre bien et qui permet le massage.

EXEMPLE 4MASQUE POUR LE SOIN DU VISAGE (E/H/E)**PHASE A (E/H)**

5	- PROTEGIN X (Tensio-actif non-ionique) (SOCIETE GOLDSCHMIDT)	1,9 g
	- ALLUGEL 44 M (Tensio-actif anionique) (SOCIETE BARLOCHER)	0,05 g
	- OZOKERITE	1,4 g
10	* VASELINE BLANCHE	2,5 g
	- SULFATE DE MAGNESIUM	0,04 g
	* GLYCERINE	0,3 g
	- EAU	3,81 g

**15 PHASE B**

	- HUILE DE NOYAU D'ABRICOT	10 g
--	----------------------------	------

**PHASE C**

20	* CARBOPOL 1342 <sup>R</sup> (SOCIETE GOODRICH)	0,7 g
	* GLYCERINE	3 g
	- HYDROXYDE DE SODIUM	0,6 g
	- CONSERVATEURS, COLORANTS	qs
	- PARFUMS, ANTIOXYDANTS	qs
25	- EAU DISTILLEE	qsp 100 g

Pour préparer l'émulsion triple, on prépare la phase A, on la dilue dans la phase B, puis on disperse l'ensemble dans la phase C.

On obtient une crème gélifiée qui, en application sur le visage, donne un masque hydratant que l'on peut enlever au bout de 5 à 10 minutes.

30

EXEMPLE 5CREME DE SOIN POUR LE CORPS (E/H/E)PHASE A (E/H)

5	- 1-(2'-F-hexyléthylthio)3-(2"-éthylhexyloxy)2-propanol	1	g
	* HUILE DE VASELINE	2,7	g
	* VASELINE BLANCHE	2	g
10	- LANOLINE (SOCIETE STELLA)	0,8	g
	- CIRE D'ABEILLE PURE	1,05	g
	* NOREMULSOLG5 <sup>R</sup> (SOCIETE VERLEY)	0,1	g
	- CHOLESTEROL	0,08	g
	- LECITHINE	0,06	g
	- LECITHINE HYDROGENEE	0,07	g
15	- EAU	2,14	g

PHASE B

	* PURCELLIN LIQUIDE HUILE 2/066210 <sup>R</sup>		
20	(SOCIETE DRAGOCO)	10	g

PHASE C

	* CARBOPOL 1342 <sup>R</sup> (SOCIETE GOODRICH)	0,6	g
	* TRIETHANOLAMINE	0,6	g
	* GLYCERINE	3	g
25	- CONSERVATEUR(S), PARFUM(S)		
	- COLORANT(S)	qs	
	- EAU	qsp	100 g

EXEMPLE 6CREME DE SOIN POUR LE VISAGE (E/H/E)

## PHASE A (E/H)

5	* HUILE DE VASELINE	1,7	g
	- OZOKERITE	1,2	g
	- CIRE DE CARNAUBA	1	g
	* VASELINE BLANCHE	2,5	g
	* NOREMULSOL G5 <sup>R</sup> (SOCIETE VERLEY)	0,12	g
10	- LECITHINE	0,18	g
	- EAU	3,3	g

## PHASE B

15	- HUILE D'AMANDE DOUCE	10	g
----	------------------------	----	---

## PHASE C

	* PEMULEN TR1 <sup>R</sup> (SOCIETE GOODRICH)	0,6	g
	* CAFEINE	0,5	g
	* TRIETHANOLAMINE	0,6	g
20	- CONSERVATEUR(S), COLORANT(S) qs		
	- PARFUM(S), ANTIOXYDANT(S) qs		
	- POLYACRYLAMIDE/ISOPARAFFINE		
	C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> /LAURETH 7 (SEPIGEL 305 de la		
	SOCIETE SEPPIC)	1	g
25	- EAU	qsp 100	g

EXEMPLE 7CREME DE SOIN POUR LE COU (E/H/E)

## PHASE A (E/H)

5	* HUILE DE VASELINE	1,61	g
	* VASELINE BLANCHE	1,2	g
	- OZOKERITE	0,63	g
	* NOREMULSOLG5 <sup>R</sup> (SOCIETE VERLEY)	0,06	g
	- LECITHINE	0,04	g
10	- LECITHINE HYDROGENEE	0,04	g
	- EAU	3,61	g

## PHASE B

15	* HUILE DE VASELINE	10	g
----	---------------------	----	---

## PHASE C

	* CARBOPOL 1342 <sup>R</sup> (SOCIETE GOODRICH)	0,5	g
	- CARBOMER (dénomination CTFA)		
	(SYNTHALEN K <sup>R</sup> de la SOCIETE SIGMA)	0,5	g
20	* GLYCERINE	5	g
	* TRIETHANOLAMINE	1	g
	- CONSERVATEUR(S), PARFUM(S)	qs	
	- COLORANT(S)	qs	
	- EAU	qsp	100 g



ANNEXE - MATIERES PREMIERES

5	GLYCERINE PUR CODEX <sup>R</sup> Société STEARINERIE DUBOIS	: Glycérine
	CARBOPOL 980 <sup>R</sup> Société GOODRICH	: Polymère carboxyvinyle synthétisé dans le mélange acétate d'éthyle/cyclohexane
10	TRIETHANOLAMINE à 99% <sup>R</sup> Société B.P.	: Triéthanolamine
15	SATIAGEL K 80 <sup>R</sup> Société SANOFI	: Carraghénane pur (D-galactopyrannose sulfate) (Dénomination CTFA : Carrageenan)
	KELTROL <sup>R</sup> Société KELCO	: Xanthane/polysaccharides : glucose/mannose/acide glucuronique (40/30/30)
20	LUBRAJEL MS <sup>R</sup> Société GUARDIAN	: Polyméthacrylate de glycérine, glycérine, propylène glycol, eau (3% / 47% / 1% / 48,8%)
25	PURCELLIN LIQUIDE HUILE 2/066210 - Société DRAGOGO	: Myristate d'isopropyle, octanoate de cétéaryle (10/90)
30	CARBOPOL 1342 <sup>R</sup> Société GOODRICH	: Copolymère acide acrylique/ C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> alkylacrylate (Dénomination CTFA: Acrylates/ C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> alkylacrylate crosspolymer)
	CAFEINE <sup>R</sup> Société PROLABO	: Caféine

	MEXORYL SN <sup>R</sup> Société CHIMEX	: Thiolanediol = transthiolane diol-3,4 S - dioxyde
5	PEMULEN TR 1 <sup>R</sup> Société GOODRICH	: Copolymère acide acrylique/ C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> alkylacrylate (Dénomination CTFA: Acrylates/ C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> alkylacrylate crosspolymer)
10	PEMULEN TR 2 <sup>R</sup> Société GOODRICH	: Copolymère acide acrylique/ C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> alkylacrylate (Dénomination CTFA: Acrylates/ C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> alkylacrylate crosspolymer)
15	SIDEPALINE BC 115 <sup>R</sup> Société GEERAERT-MATTHYS	: Huile de vaseline
	VASELINE BLANCHE <sup>R</sup> (Pt de goutte 52°)	: Vaseline
20	Société AIGLON	
	NOREMULSOL G5 <sup>R</sup> Société VERLEY	: Acide stéarique, distéarate d'aluminium, sulfate de sodium (56/39/5)
25	PRODUIT AB <sup>R</sup> Société SEPPIC	: Lécithine de moëlle de bovidés
	ALLUGEL 44M <sup>R</sup> Société BARLOCHER	: Stéarate d'aluminium
30	PROTEGIN X <sup>R</sup> Société GOLDSCHMIDT	: Huile minérale / vaseline / ozokérite / oléate de glycérile / alcool de lanoline
35	LECINOLS10 (NIKKOL)	: Lécithine hydrogénée

### REVENDICATIONS

1. Emulsion triple eau/huile/eau gélifiée, caractérisée par le fait qu'elle comporte :

5 (A) une phase grasse comprenant au moins une cire de point de fusion égal ou supérieur à 60°C, constituant avec une phase aqueuse, l'émulsion primaire E/H;

(B) une huile de dilution;

10 (C) une phase aqueuse externe continue gélifiée, comprenant au moins un gélifiant à chaîne grasse du type copolymère acide ou anhydride d'acide carboxylique monoéthylénique en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>/ester acrylique à chaîne grasse;

15 émulsion triple dans laquelle la quantité de phase grasse provenant de l'émulsion E/H est comprise entre 1 et 30% et la quantité de cire(s) de point de fusion égal ou supérieur à 60°C, est comprise entre 0,2 et 10%, sur la base du poids total de l'émulsion triple.

2. Emulsion triple selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la quantité de phase grasse dans l'émulsion primaire E/H est supérieure à 35% en poids.

20 3. Emulsion triple selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la phase aqueuse externe gélifiée comporte, en outre, un autre gélifiant choisi parmi les polymères carboxyvinyles, les polyméthacrylates de glycérile, les carraghénanes et les gommes de xanthane.

25 4. Emulsion triple selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la phase aqueuse externe gélifiée contient en outre des glycols, des neutralisants, des conservateurs, des colorants, des parfums, des substances actives, des filtres solaires, des hydratants et des agents d'onctuosité.

30 5. Emulsion triple selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la phase grasse de l'émulsion primaire E/H comprend, en outre, des cires de point de fusion inférieur à 60°C telles que des cires minérales, des cires d'origine animale, la lanoline ou ses dérivés, des huiles hydrogénées concrètes à 25°C, des huiles minérales, des huiles d'origine animale, des huiles végétales, des

35

esters d'acides gras, des esters dérivés d'acide lanolique, des alcools gras.

5 6. Emulsion triple selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que la phase aqueuse de l'émulsion primaire comprend, outre de l'eau, des hydratants, des polyols, des substances actives, des conservateurs, des filtres solaires, des parfums et des colorants.

10 7. Emulsion triple selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que l'émulsion primaire E/H comprend au moins un émulsionnant choisi parmi les tensio-actifs anioniques, tels que les sels métalliques ou les sels organiques d'acides gras contenant 12 à 18 atomes de carbone, les sels alcalins ou les sels de bases organiques des acides alkylsulfuriques et alkylsulfoniques contenant 12 à 18 atomes de carbone, des acides alkylarylsulfoniques dont la chaîne alkyle contient 6 à 8 atomes de carbone, les éthersulfates, et les 15 tensio-actifs non-ioniques polyalcoxylés et/ou polyglycérolés.

20 8. Emulsion triple selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que l'émulsion primaire E/H contient un co-émulsionnant choisi parmi les lécithines hydrogénées ou non, et des sels minéraux stabilisants.

9. Emulsion triple selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que l'émulsion primaire E/H contient au moins un composé comportant des chaînons organofluorés et des chaînons hydrocarbonés.

25 10. Emulsion triple selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le composé comportant des chaînons organofluorés et des chaînons hydrocarbonés a un taux de substitution compris entre 0,5 et 95%.

30 11. Emulsion triple selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que l'huile de dilution est choisie parmi les huiles minérales, les huiles d'origine animale, les huiles végétales, les esters d'acides gras et les esters dérivés d'acide lanolique.

35 12. Emulsion triple selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait qu'elle comprend, par rapport au poids total de l'émulsion triple, 0,02 à 0,7% en poids d'émulsionnant(s) E/H, 0,2 à

10% en poids de cire(s) de point de fusion égal ou supérieur à 60°C, 5  
à 20% en poids d'huile(s), 0,5 à 20% en poids de cire(s) de point de  
fusion inférieur à 60°C, 0,1 à 3% de gélifiant à chaîne grasse, des  
neutralisants, des co-émulsionnants de l'émulsion primaire, ainsi  
5 qu'éventuellement des substances actives cosmétologiques ou  
dermatologiques, et tout autre adjuvant habituellement utilisé en  
cosmétique, le complément étant constitué par de l'eau.

13. Procédé de préparation d'une émulsion triple eau/huile/eau  
gélifiée selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
10 caractérisé par le fait que, dans un premier temps, on réalise  
l'émulsion primaire E/H en ajoutant une phase aqueuse à une phase  
grasse contenant au moins une cire de point de fusion égal ou  
supérieur à 60°C, dans un deuxième temps, on dilue l'émulsion  
primaire obtenue précédemment avec une huile identique à ou  
15 différente de celle utilisée dans l'émulsion primaire et enfin, on réalise  
l'émulsion triple par addition de l'émulsion primaire diluée obtenue  
précédemment à une seconde phase aqueuse externe continue gélifiée  
contenant un gélifiant à chaîne grasse, émulsion triple dans laquelle la  
quantité de cire de point de fusion égal ou supérieur à 60°C, est  
20 comprise entre 0,2 et 10% en poids, et la quantité de phase grasse  
provenant de l'émulsion E/H est comprise entre 1 et 30% en poids, sur  
la base du poids total de l'émulsion triple.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait qu'on  
introduit des adjuvants habituellement utilisés en cosmétique et/ou au  
25 moins une substance active dans l'une quelconque des phases  
constitutives de l'émulsion triple ou dans l'émulsion triple finale  
après sa réalisation.

15. Composition cosmétique destinée à être appliquée sur la peau  
ou les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend une émulsion  
30 triple telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à  
12.

16. Composition destinée à être utilisée en dermatologie et  
contenant des agents dermatologiquement actifs, caractérisée par le  
fait que son support est constitué par une émulsion triple telle que  
35 définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 12.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 93/00714

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INT. CL.<sup>5</sup> A61K9/113; A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

INT. CL.<sup>5</sup> A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP, A, 0 507 693 (L'OREAL) 7 October 1992 see the whole document	1, 3-11, 15, 16
A	--- EP, A, 0 268 164 (THE B.F. GOODRICH COMPANY) 25 May 1988 cited in the application, see the whole document	1-4
A	--- EP, A, 0 345 075 (UNILEVER PLC) 6 December 1989 cited in the application, see the whole document	1-16
A	--- EP, A, 0 174 377 (MEIJI MILK PRODUCTS COMPANY LIMITED) 19 March 1986 see the whole document	1-16
A	--- FR, A, 2 326 914 (THE LION DENTIFRICE CO. LTD) 6 May 1977 see the whole document --- -/--	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 August 1993 (31.08.93)

Date of mailing of the international search report

09 September 1993 (09.09.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 93/00714

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 446 094 (L'OREAL) 11 September 1991 see the whole docuemnt	1-16
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN & JP, A, 63 145 659 (LION CORP) 17 June 1988 see abstract  -----	1-16

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

FR 9300714  
SA 76450

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 31/08/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0507693	07-10-92	FR-A- 2681246	19-03-93
		JP-A- 5112425	07-05-93
EP-A-0268164	25-05-88	JP-A- 63185438	01-08-88
		US-A- 5004598	02-04-91
EP-A-0345075	06-12-89	US-A- 4985250	15-01-91
EP-A-0174377	19-03-86	JP-A- 60199833	09-10-85
		GB-A, B 2165163	09-04-86
		WO-A- 8504346	10-10-85
		NL-T- 8520061	02-01-86
		US-A- 4971721	20-11-90
		US-A- 4931210	05-06-90
		US-A- 4988456	29-01-91
		US-A- 4985173	15-01-91
FR-A-2326914	06-05-77	JP-A- 53031578	24-03-78
		JP-B- 58006530	04-02-83
		JP-C- 1117081	15-10-82
		JP-A- 52046382	13-04-77
		JP-B- 55023087	20-06-80
		GB-A- 1541463	28-02-79
		US-A- 4254105	03-03-81
EP-A-0446094	11-09-91	FR-A- 2658829	30-08-91



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 93/00714

Demande Internationale No

<b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>7</sup>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 5px;"> <span>CIB 5 A61K9/113;</span> <span>A61K7/00</span> </div>		
<b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée <sup>8</sup>		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	A61K	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b> <sup>10</sup>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire/12 des passages pertinents <sup>11</sup>	No. des revendications visées <sup>14</sup>
P, X	EP, A, 0 507 693 (L'OREAL) 7 Octobre 1992 voir le document en entier ---	1, 3-11, 15, 16
A	EP, A, 0 268 164 (THE B.F. GOODRICH COMPANY) 25 Mai 1988 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-4
A	EP, A, 0 345 075 (UNILEVER PLC) 6 Décembre 1989 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-16
A	EP, A, 0 174 377 (MEIJI MILK PRODUCTS COMPANY LIMITED) 19 Mars 1986 voir le document en entier ---	1-16
-/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>° Catégories spéciales de documents cités:<sup>11</sup></p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
31 AOÛT 1993	09.09.93	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	GAC G.	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 93/00714

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS <sup>14</sup>		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie <sup>9</sup>	Identification des documents cités, <sup>16</sup> avec indication, si nécessaire des passages pertinents <sup>17</sup>	No. des revendications visées <sup>18</sup>
A	FR,A,2 326 914 (THE LION DENTIFRICE CO. LTD) 6 Mai 1977 voir le document en entier ---	1-16
A	EP,A,0 446 094 (L'OREAL) 11 Septembre 1991 voir le document en entier ---	1-16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN & JP,A,63 145 659 ( LION CORP ) 17 Juin 1988 voir abrégé -----	1-16

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9300714  
SA 76450

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

31/08/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0507693	07-10-92	FR-A- 2681246	19-03-93
		JP-A- 5112425	07-05-93
-----			
EP-A-0268164	25-05-88	JP-A- 63185438	01-08-88
		US-A- 5004598	02-04-91
-----			
EP-A-0345075	06-12-89	US-A- 4985250	15-01-91
-----			
EP-A-0174377	19-03-86	JP-A- 60199833	09-10-85
		GB-A, B 2165163	09-04-86
		WO-A- 8504346	10-10-85
		NL-T- 8520061	02-01-86
		US-A- 4971721	20-11-90
		US-A- 4931210	05-06-90
		US-A- 4988456	29-01-91
		US-A- 4985173	15-01-91
-----			
FR-A-2326914	06-05-77	JP-A- 53031578	24-03-78
		JP-B- 58006530	04-02-83
		JP-C- 1117081	15-10-82
		JP-A- 52046382	13-04-77
		JP-B- 55023087	20-06-80
		GB-A- 1541463	28-02-79
		US-A- 4254105	03-03-81
-----			
EP-A-0446094	11-09-91	FR-A- 2658829	30-08-91
-----			

EPO FORM P0471